

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Tiago Elias Allievi Frizon

**SÍNTESE DE LIGANTES FOTOLUMINESCENTES
DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL**

FLORIANÓPOLIS
2005

Tiago Elias Allievi Frizon

SÍNTESE DE LIGANTES FOTOLUMINESCENTES
DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina, como
requisito parcial para obtenção do título de
graduado em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

FLORIANÓPOLIS
2005

“SÍNTESE DE LIGANTES FOTOLUMINESCENTES
DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL”

Tiago Elias Allievi Frizon

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado e aprovado em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Inês Brighente

Jacks P. Priebe

Florianópolis, 25 de novembro de 2005.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Gallardo pela confiança e preocupação.

Ao grande amigo Fernando Molin, por me mostrar os rumos certos e por seus ensinamentos indispensáveis para elaboração deste trabalho.

Aos colegas do laboratório pelo apoio e amizade: Deise, Gilmar, Rodrigo, André, Roberta, Eduard e em especial para Fernando Bryk.

A professora Dr. Inês Brighente e ao doutorando Jacks P. Priebe por aceitarem o convite para compor a banca examinadora.

Ao CNPq pela bolsa.

Aos meus pais e meus irmãos.

E finalmente em especial à minha namorada Samira, pelo apoio nos momentos difíceis, pela compreensão e pela companhia.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. FOTOLUMINESCÊNCIA E ELETROLUMINESCÊNCIA	1
1.1.1. Luminescência	1
1.1.2. Fluorescência e Fosforescência	3
1.1.3. Eletroluminescência.....	5
1.2. EFICIÊNCIA DE LUMINESCÊNCIA	5
1.3. O HETEROCÍCLO TETRAZOL.....	6
1.3.1. Estrutura e estabilidade.....	6
1.3.2. Síntese e propriedades do tetrazol.....	7
1.4. O HETEROCÍCLO OXADIAZOL:.....	8
1.4.1. Preparação pela quebra do anel tetrazol.....	9
1.4.2.1. Compostos orgânicos eletroluminescentes usados em OLEDs.....	10
2. JUSTIFICATIVA.....	11
3. OBJETIVOS.....	14
3.1. OBJETIVO GERAL	14
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1. MATERIAIS.....	15
4.2. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	15
4.2.1. Espectroscopia de infravermelho.....	15
4.2.2. Espectroscopia eletrônica	15
4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	16
4.2.4. Temperatura de fusão	16
4.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....	16
4.3.1. Síntese do ligante L ¹	16
4.3.1.1. Síntese do 3,5-ditercbutil-2-hidroxibenzaldeído(1)	16
4.3.1.2. Síntese da Oxima (2).....	17
4.3.1.3. Síntese da Nitrila (3).....	18
4.3.1.4. Síntese do Tetrazol (4).....	18
4.3.1.5. Síntese do ligante L ¹	19
4.3.2. Síntese do Ligante L ²	19
4.3.2.1 - Síntese da Oxima derivada do piperonal (5).....	19
4.3.2.2. Síntese da Nitrila (6).....	20
4.3.2.3. Síntese do Tetrazol (7).....	20
4.3.2.4. Síntese do oxadiazol derivado do piperonal 8.....	21
4.3.2.5. Síntese do ligante L ²	21

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1. SÍNTESE DOS LIGANTES	23
5.1.1. Síntese do ligante L^1	23
5.1.2. Síntese do ligante L^2	25
6. CONCLUSÕES	28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama de energia dos orbitais moleculares para butadieno.	3
FIGURA 2. Diagrama de Jablonski ilustrando os vários fenômenos ocorrentes entre a excitação e relaxação eletrônica.	3
FIGURA 3. Formas tautoméricas do tetrazol.....	6
FIGURA 4. Formas ressonantes do ânion tetrazolato.	8
FIGURA 5. Mecanismo de reação de formação de 1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.....	9
FIGURA 6. Estrutura química do ligante L^1	11
FIGURA 7. Projeção de estruturas esperadas de compostos de coordenação para o ligante L^1	12
FIGURA 8. Estrutura química do ligante L^2	12
FIGURA 9. Projeção de estruturas esperadas de compostos de coordenação para o ligante L^2	13
FIGURA 10. Espectro de RMN 1H do ligante L^1 em $CDCl_3$	24
FIGURA 11. Espectro de RMN 1H do ligante oxadiazol 8 em $CDCl_3$ (400MHz).....	26
FIGURA 12. Espectro de RMN 1H do ligante L^2 em $CDCl_3$	27

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Representação geral da reação de formação do tetrazol.	7
ESQUEMA 2. Rota sintética do ligante L^1	23
ESQUEMA 3. Rota sintética do ligante L^2	25

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorbância.

Aq. – Aquecimento.

Dec. – Decomposição.

DMA – Dimetilacetamida.

DMF – Dimetilformamida.

DSC – Differential Scanning Calorimeter – Calorimetria diferencial de varredura.

Em. – Emissão.

Exc. – Excitação.

Fluor. – Fluorescência.

IV – Infravermelho.

OLEDs – Organic Light Emitting Diodes – Diodos Orgânicos Emissores de Luz.

HMT - hexametilenotetramina

PBD – 2-bifenil-5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol.

P.e.– Ponto de ebulição.

P.f. – Ponto de fusão.

Resf. – Resfriamento.

RMN – Ressonância magnética nuclear.

TEA – Trietilamina.

THF – Tetrahidrofurano.

TMS – Tetrametilsilano

TPP - Trifenilfosfina

UV – Ultra-violeta

RESUMO

A síntese, de novos compostos fotoluminescentes contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol são descritas. São descritas as rotas de preparação de três novos compostos contendo o heterociclo oxadiazol, capazes de coordenar com diferentes metais, tanto de transição como lantanídeos, com diversas aplicações no campo tecnológico, com potencial em estudo de materiais com propriedades fotoluminescentes.

Todos compostos apresentaram emissão na região do azul devido a presença do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Esses compostos foram preparados através de reações clássicas, e caracterizados via espectroscopia de infravermelho e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.

As moléculas multinucleantes apresentadas aqui serão estudadas como ligantes na coordenação com diferentes metais, e suas propriedades físico-químicas serão analisadas por diferentes técnicas disponíveis neste departamento.

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais tem atraído a atenção de químicos orgânicos sintéticos a prepararem novos compostos tanto com aplicações em tecnologia como na área da saúde.

Desde 1965, quando o físico alemão Wolfgang Helfrich observou uma coloração azul ao submeter o antraceno a uma corrente elétrica¹, até os dias de hoje, os OLEDs (*organic light emitting diodes*), diodos orgânicos emissores de luz, tiveram um relevante desenvolvimento com respeito a suas aplicações em mostradores. São hoje uma grande área de pesquisa estimulados por seu potencial de aplicação na indústria eletro-eletrônica, como *displays*, de elevado brilho e flexibilidade².

Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina. Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, e esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes.

Com o desenvolvimento da Física Quântica, depois de 1900, iniciaram os estudos teóricos de luminescência.

1.1. FOTOLUMINESCÊNCIA E ELETROLUMINESCÊNCIA

1.1.1. Luminescência

O tipo de luminescência gerada depende da origem de excitação. Irradiação do material com fótons leva à fotoluminescência, a qual está subdividida em fluorescência e fosforescência, de acordo com os passos intermediários dos processos que seguem a relaxação. O

bombardeamento por um fluxo de elétrons acelerados com energia entre 100 eV e 50 keV, leva à cátodoluminescência. Quando a excitação é proveniente de radiações nucleares ou partículas de alta energia (α e β) tem-se a radioluminescência. Quimioluminescência ocorre quando a excitação é derivada de uma reação química. Quando produzida por um organismo vivo, é chamada bioluminescência, como no caso dos vaga-lumes. Eletroluminescência é a luz gerada pela passagem de eletricidade em materiais não incandescentes, e é subdividida em eletroluminescência de alto campo e eletroluminescência injetada.

A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes). Como um exemplo, no butadieno, como representado na figura 1, os dois orbitais de mais baixa energia π_1 e π_2 contêm 4 elétrons. O estado fundamental é um estado singlete porque os spins dos elétrons são opostos em cada orbital. Um estado excitado é obtido quando um elétron pula de π_2 (HOMO ou banda de valência) para um orbital antiligante logo acima π_3^* (LUMO ou banda de condução). Esta mudança de estado deixa um espaço vazio no estado fundamental, chamado **buraco** ou **lacuna**, que se comporta como uma carga positiva. O pares elétrons/buracos formados são chamados **polarons** que se recombina para formar **excitons**, os quais, decaem de um nível energético maior emitindo luz. Durante esta transição, o elétron pode manter a mesma orientação de spin do estado fundamental (estado excitado singlete), ou pode sofrer uma inversão de spin (estado excitado tripleto).

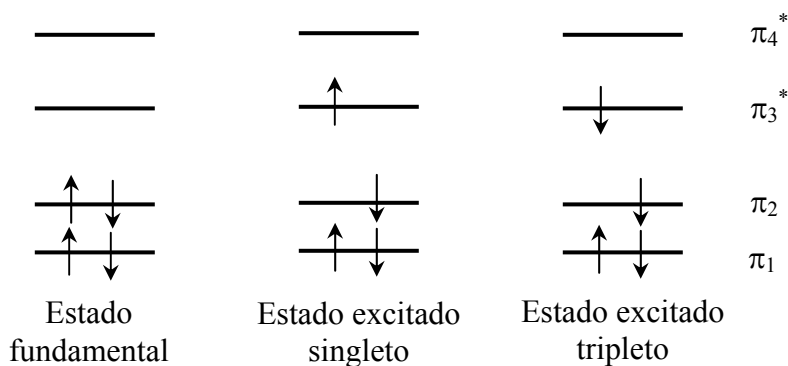


Figura 1. Diagrama de energia dos orbitais moleculares para butadieno.

1.1.2. Fluorescência e Fosforescência

Os vários níveis de energia envolvidos na absorção e emissão de luz por um fluoróforo são apresentados pelo diagrama de energia de Jablonski (Figura 2), nome dado em homenagem ao físico Professor Alexander Jablonski.

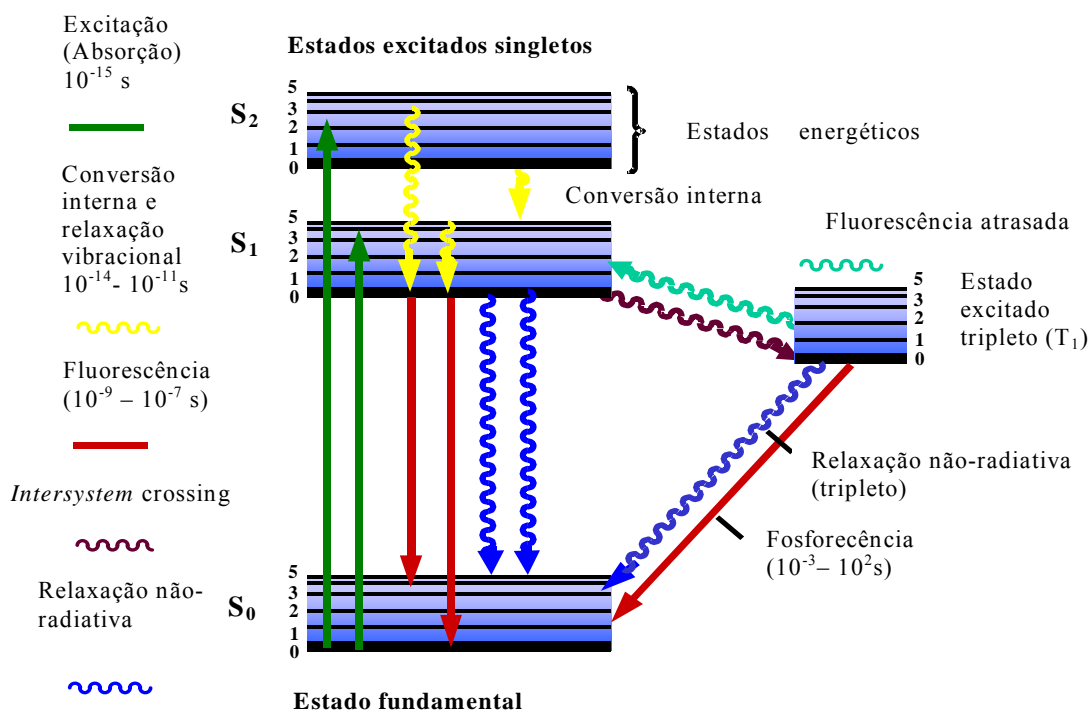


Figura 2. Diagrama de Jablonski ilustrando os vários fenômenos ocorrentes entre a excitação e relaxação eletrônica.

O diagrama ilustra o estado fundamental singlete (S_0) e os estados excitados singletos (S_1 e S_2) como linhas horizontais. As linhas mais grossas representam níveis eletrônicos de energia enquanto que as mais finas denotam os vários estados de energia vibracional (estados rotacionais são ignorados). Transições entre os estados são ilustradas como setas diretas ou onduladas, dependendo se a transição está associada com a absorção ou emissão de um fóton (seta direta) ou se resulta de uma conversão interna ou processos de relaxação não-radiativos (setas onduladas). Com luz ultravioleta ou visível, elétrons do estado fundamental S_0 do fluoróforo são excitados a níveis de energia mais elevados do primeiro (S_1) e segundo (S_2) estados singletos. Imediatamente seguindo a absorção de um fóton, vários processos virão a ocorrer com variadas probabilidades, a maioria, serão processos de relaxações para níveis de energias vibracionais mais baixos do primeiro estado excitado S_1 . Este processo é conhecido como conversão interna ou relaxação vibracional (perda de energia na ausência de emissão de luz) e geralmente ocorre em 1 picosegundo ou menos. Um estado excitado existe no S_1 por períodos na ordem de nanosegundos, antes de finalmente atingir o estado fundamental. O processo é dito fluorescência quando o processo de relaxação deste estado é acompanhado por emissão de um fóton³.

Moléculas no estado S_1 podem também sofrer conversão para o primeiro estado excitado tripleto T_1 em um processo chamado *intersystem crossing*. Emissão de luz a partir de T_1 para S_0 é chamado de fosforescência e, como se tratam de transições proibidas, a constante de velocidade de tal emissão é de várias ordens de magnitude menor que a de fluorescência, possuindo um tempo de vida no estado excitado na ordem de milisegundos a minutos.

Vários outros caminhos de relaxação com vários graus de probabilidade competem com a emissão de fluorescência. A energia do estado excitado pode se dissipar em decaimento não-radiativo até o estado fundamental S_0 por relaxações vibracionais, pelo desprendimento de calor, ou pela supressão por transferência de energia na colisão das moléculas.

1.1.3. Eletroluminescência

No mecanismo de eletroluminescência, a energia de excitação pode ser a energia cinética dos carregadores de carga acelerados por um intenso campo elétrico, que ocorre essencialmente em materiais inorgânicos, conhecida como eletroluminescência intrínseca, ou a energia potencial dos carregadores de carga de sinais opostos, os quais por recombinação, levam a eletroluminescência por injeção, observada em semicondutores inorgânicos e materiais orgânicos. Por este motivo, eletroluminescência por injeção é utilizada em OLEDs.

Com o auxílio de eletrodos condutores, um campo elétrico é aplicado ao material, de forma que elétrons sejam injetados do cátodo e buracos do ânodo. Sob influência de um campo interno, estas cargas positivas e negativas movem-se no material direto ao eletrodo de sinal oposto. Durante sua migração, a probabilidade do encontro destas cargas de sinais opostos é proporcional ao volume de sua concentração, e, quando isto ocorre, há formação de excitons com emissão de fótons no estágio final. Para aumentar esta probabilidade de encontro das cargas, é vantajoso criar barreiras potenciais que possam acumular os carregadores numa localização bem determinada dentro deste volume. Isto é o que foi concretizado nos sistemas de semicondutores inorgânicos com junções p-n e diodos orgânicos eletroluminescentes de multicamadas.

Note que, enquanto os mecanismos de excitação de fotoluminescência e eletroluminescência são diferentes, os estados excitados obtidos são idênticos.

1.2. EFICIÊNCIA DE LUMINESCÊNCIA

O fator mais importante que determina a intensidade de luminescência é o rendimento quântico⁴. No caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a razão entre o número de

fótons emitidos e absorvidos. No caso da eletroluminescência, ele corresponde à razão do número de fótons emitidos pelo número de carregadores de carga fluindo com uma densidade de corrente conhecida através da amostra por unidade de área ou de tempo.

O rendimento quântico de fotoluminescência de uma amostra pode ser determinado pela razão das áreas delineadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão, obtidas sobre as mesmas condições experimentais⁴. No caso da eletroluminescência, a determinação da eficiência quântica requer ao mesmo tempo as medidas da corrente atravessando o diodo e o número de fótons emitidos pela superfície eletroluminescente⁵.

1.3. O HETEROCÍCLO TETRAZOL

1.3.1. Estrutura e estabilidade

O anel tetrazol é um sistema aromático do tipo 6π -azapirrol, que pode existir em suas duas formas tautoméricas em equilíbrio⁶ I e II:

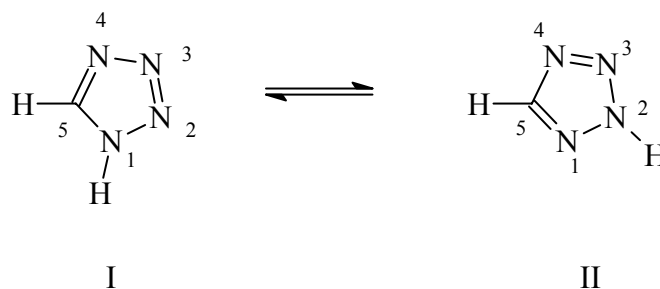


Figura 3: Formas tautoméricas do tetrazol

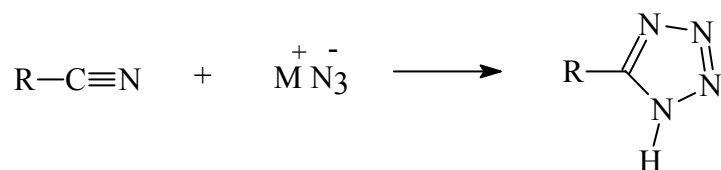
Cada forma tautomérica apresenta cinco orbitais atômicos que constituem o sistema π do anel tetrazólico, três átomos de nitrogênio possuem um par de elétrons isolado em um orbital de

hibridização do tipo sp^2 , e o quarto nitrogênio apresenta o par de elétrons localizado num orbital “p” e faz parte do sistema π aromático.

Para o anel tetrazol, dois dos seis elétrons π requeridos para a regra de Hückel são provenientes de um “par de elétrons” de um dos nitrogênios, enquanto os outros quatro elétrons π provêm dos outros quatro átomos no anel aromático⁷.

1.3.2. Síntese e propriedades do tetrazol

A rota mais intensamente utilizada para preparação de tetrazóis 5-substituídos é a reação de adição 1,3-dipolar do ânion azida (N_3^-) à nitrila, descritas no Esquema 1.



Esquema 1: Representação geral da reação de formação do tetrazol.

A reação é sensível à natureza do cátion (M^+), desenvolve-se satisfatoriamente em solventes polares apróticos, como N,N-dimetilformamida ou dimetilsulfóxido, e com grupos (-R) retiradores de elétrons.

O mecanismo proposto por Finnegan e colaboradores⁸, em 1958, fundamenta-se no ataque nucleofílico do íon azida sobre o carbono do grupo nitrila, formando o intermediário iminoazida, o qual cicliza em etapa subsequente ao anel tetrazólico.

O íon azida é representado por um sistema de elétrons π deslocalizados. Os sais azoteto de metais alcalinos são estáveis, sendo possível usá-los em laboratório. É importante ressaltar a

elevada toxicidade da azida de sódio, com máxima concentração tolerada de $0,2 \text{ mg/m}^3$ no ar, que comparada com a toxicidade do cianeto de potássio (5 mg/m^3) é bastante elevada⁹.

Mais recentemente, Sharpless e Demko¹⁰ descreveram um eficiente processo de transformação de nitrilas em tetrazóis em água, usando azida de sódio e um sal de zinco.

Os tetrazolatos III e IV (figura 4) constituem as espécies aniônicas do sistema tetrazólico e possuem elevado caráter nucleofílico.

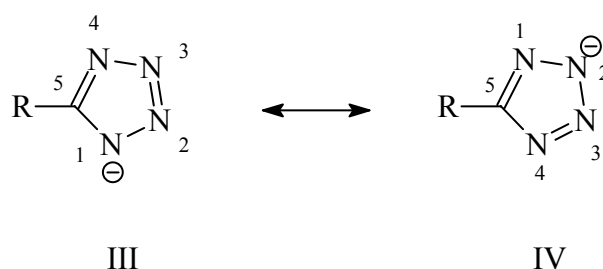


Figura 4: formas ressonantes do ânion tetrazolato.

1.4. O HETEROCÍCLO OXADIAZOL:

O crescimento da literatura nos últimos anos demonstra que os 1,3,4-oxadiazóis estão se tornando uma prática de grande significância. Este interessa à síntese de fármacos, como fungicidas agrícolas, bactericida, a produção de polímeros, a preparação de tinturas, e usos na fotografia, como agentes de seleção de luz. Também possuem várias propriedades analgésicas, antipiréticas, entre outras¹¹.

Vários 1,3,4-oxadiazóis são apropriados para uso na fotografia como improvers de tom, aceleradores de desenvolvimento, e como material fotoeletricamente sensível para revestimento nos processos eletrográficos de reprodução. No último caso faz uso da sensibilidade de muitos

derivados do 1,3,4-oxadiazol para luz UV e produz o deslocamento da região visível pela adição de tinturas sensitizing.

A conveniente região de absorção do UV dos 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazóis permite que eles sejam usados como agentes seletores de luz e brilhante óptico.

1.4.1. Preparação pela quebra do anel tetrazol

A reação do tetrazol com cloretos de ácido sob refluxo em piridina, (Reação de Huisgen)¹² envolve duas etapas, onde inicialmente o anel tetrazólico é acilado, e posteriormente ocorre um rearranjo com eliminação de nitrogênio(g), fornecendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (Figura 5) com bons rendimentos. A existência das espécies intermediárias (b) e (d) foi postulada utilizando precursores marcados isotopicamente (¹⁵N).

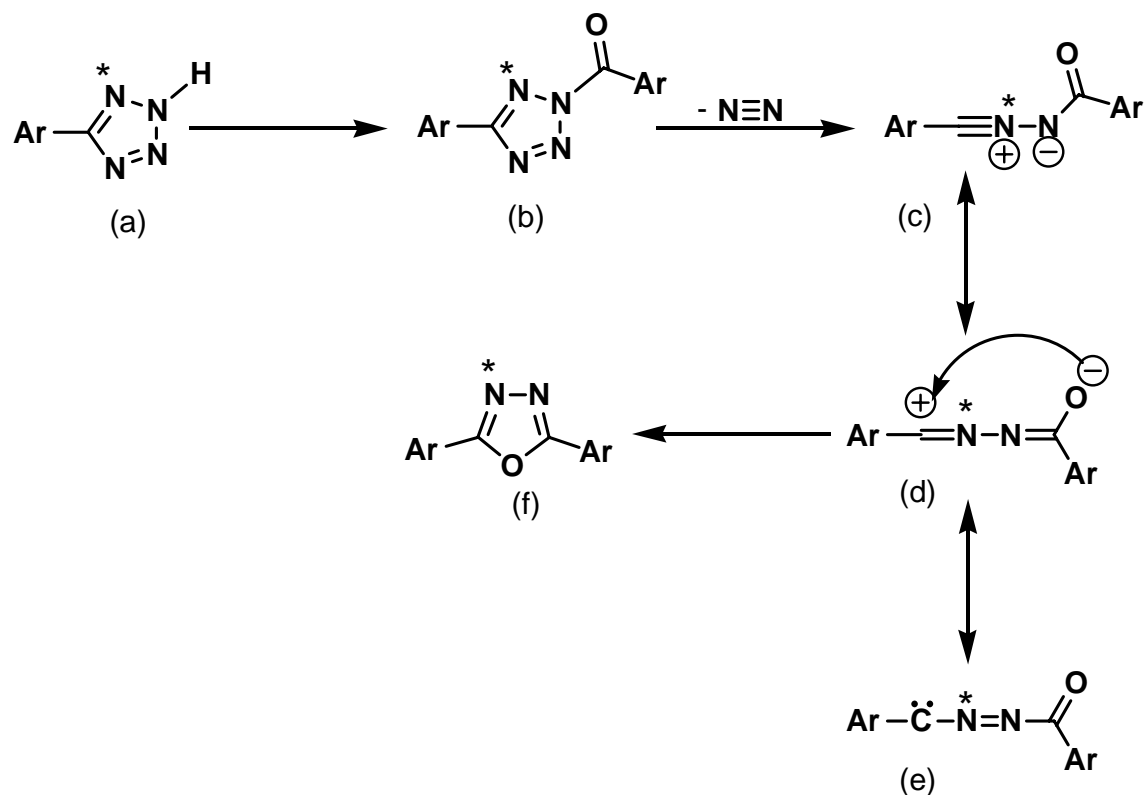


Figura 5 – Mecanismo de reação de formação de 1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.

1.4.2.1. Compostos orgânicos eletroluminescentes usados em OLEDs

Existe atualmente uma enorme quantidade de materiais orgânicos usados em dispositivos emissores de luz. Eles estão inclusos em dois grandes grupos: polímeros e compostos moleculares de baixa massa molar. Ambos os materiais possuem vantagens e desvantagens do ponto de vista sintético ou de fabricação do aparelho.

Polímeros conjugados são semicondutores orgânicos com orbitais moleculares π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Estas propriedades semicondutoras vêm do movimento dos elétrons entre esses orbitais moleculares. Os orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes) formam valências deslocalizadas e funções de onda de condução, devido à alternância na configuração de ligações simples e duplas conjugadas¹³.

Compostos orgânicos de baixa massa molar também podem ser empregados em LEDs, sendo a camada emissiva geralmente constituída por um quelato metálico, ou moléculas fortemente fluorescentes.

Materiais transportadores de cargas são importantes para OLEDs de multi-camadas. Eles podem ser também polímeros ou compostos de baixa massa molar capazes de formar filmes amorfos, podendo ser transportadores de buracos, transportadores de elétrons, ou bipolares (capazes de transportar ambos: buracos e elétrons).

Para o transporte de elétrons, estes são deslocados a partir de radicais aniônicos para moléculas neutras, as quais requerem funcionalidadesceptoras. A classe de compostos mais utilizada, molecular ou polimérica, para camada transportadora de elétrons é a do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, principalmente devido sua deficiência eletrônica, elevado rendimento quântico de fotoluminescência e estabilidades química e térmica^{14,15,16,17}.

2. JUSTIFICATIVA

No trabalho aqui informado, propõe-se dois novos ligantes multinucleantes derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, os quais são bastante versáteis. Essas moléculas coordenantes, foram projetadas com o objetivo de se preparar compostos de coordenação com diferentes metais, tanto de transição como lantanídeos.

O ligante L^1 derivado do oxadiazol apresenta grupos tercbutil doadores, e pode ser estudado como análogo ao tris(8-quinolino) alumínio(III), amplamente estudado¹⁸, com propriedades eletroluminescentes bastante conhecidas e aplicadas, e um importante transportador de elétrons.

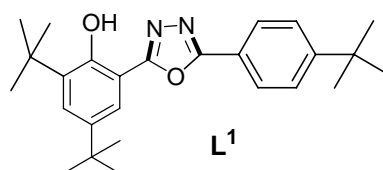


Figura 6. Estrutura química do ligante L^1 .

Assim, alguns complexos metálicos também esperados, conforme a figura 7.

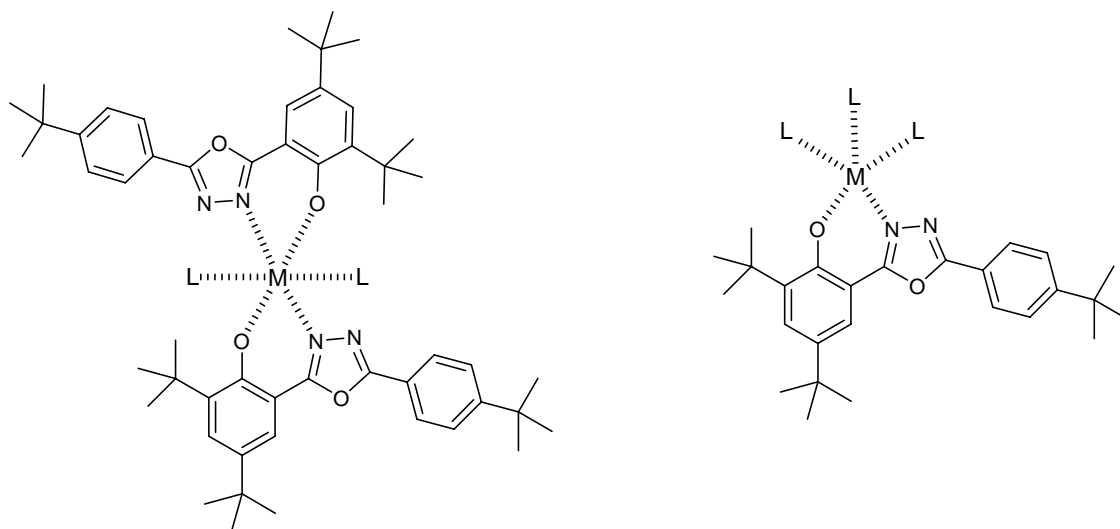


Figura 7. Projeção de estruturas esperadas de compostos de coordenação para o ligante L^1 .

O ligante L^2 apresenta o grupo catecol (Figura 8), também utilizado na química de coordenação e bastante versátil na obtenção de complexos com diferentes metais.

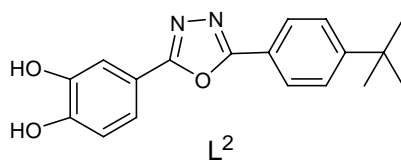


Figura 8. Estrutura química do ligante L^2 .

Assim, alguns complexos metálicos também são esperados, conforme a figura 9.

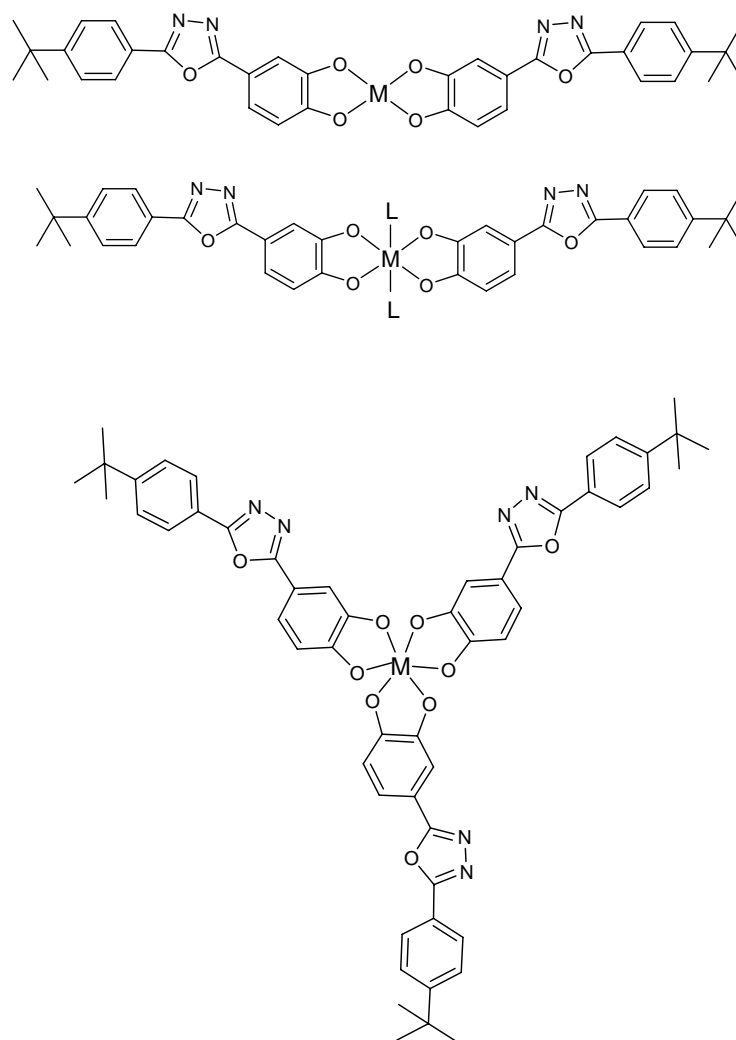


Figura 9. Projeção de estruturas esperadas de compostos de coordenação para o ligante L^2 .

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

- Síntese e caracterização de novos ligantes contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de um novo ligante contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol contendo grupos doadores tercbutil, derivados do 3,5-ditercbutil-2-hidroxibenzaldeído;
- Síntese de um novo ligante contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol com dois grupos *orto*-fenóis, derivados do piperonal;
- Caracterização dos ligantes e intermediários por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e espectroscopia no infravermelho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os reagentes e solventes usados foram comprados das companhias Aldrich Chemical, Merck, Reagen, Vetec, Nuclear, Quimex e Grupo Química e utilizados sem prévia purificação.

Solventes de grau espectroscópico, secos com peneira molecular foram utilizados na caracterização dos compostos.

4.2. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho foram efetuados em um espectrofotômetro FT- IR Perkin Elmer 16PC, com leituras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio, grau espectroscópico.

4.2.2. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico na região do infravermelho próximo, visível e ultravioleta foi obtido em um espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer acoplado a um microcomputador IBM/AT – 386 e impressora.

As leituras em solução foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Utilizou-se solventes de grau espectroscópico e apropriados para cada amostra.

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foram obtidos com um espectrômetro Bruker AC-200F (^1H : 200MHz) da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm), usando como padrão interno tetrametilsilano (TMS).

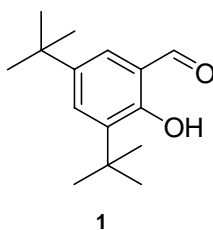
4.2.4. Temperatura de fusão

As temperaturas de fusão dos compostos foram obtidas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler FP 82.

4.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS

4.3.1. Síntese do ligante L^1

4.3.1.1. Síntese do 3,5-ditercbutil-2-hidroxibenzaldeído(1)

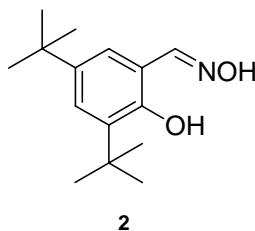


Em um balão tritubulado de 1L sob agitação mecânica é adicionado o 2,4-ditercebutil-fenol (50g; 0,24 mol), hexametilenotetramina (67,2g; 0,48mol) e 150mL de ácido acético glacial.

Refluxou-se a 140⁰C por 3 horas. A mistura reacional é resfriada à 75⁰C, e uma solução de H₂SO₄ 30% é adicionada. Após 2 horas de refluxo suave a 110⁰C, a mistura é transferida para um funil de adição previamente aquecido a aproximadamente 70⁰C com uma manta de aquecimento, e as fases são separadas. A fase orgânica adiciona-se 50mL de metanol e leva a geladeira. Há formação de um precipitado amarelo, o qual é recristalizado em metanol. Rend. 40%, p.f. 57 – 59⁰C.

I.V.(KBr): 3.359 cm⁻¹(ν_{OH}), 2.961 cm⁻¹ (ν_{CH}), 1766 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$), 1.535 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$)

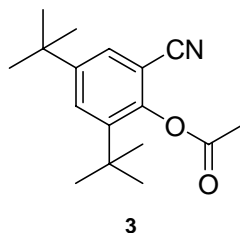
4.3.1.2. Síntese da Oxima (2)



Em um balão de 100mL sob agitação magnética é adicionado o 3,5-ditercbutil-2-hidroxibenzaldeído (3,0g; 0,013mol) e 20mL de metanol. Uma solução de cloridrato de hidroxilamina (0,88g; 0,013mol) em água suficiente para solubilizar e metanol é adicionada há solução do aldeído. Seguidamente, transfere-se uma solução de hidróxido de sódio (0,52g; 0,013mol) em água/metanol, e a mistura reacional é levada a refluxo por 3 horas. Após resfriamento o solvente foi evaporado em evaporador rotatório e um sólido foi obtido. Rend. 98%, p.f. 130 – 132⁰C.

I.V.(KBr): 3.360 cm⁻¹(ν_{OH}), 2.961 cm⁻¹ (ν_{C-H}), 1.629 cm⁻¹ ($\nu_{C=N}$), 1.535 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$)

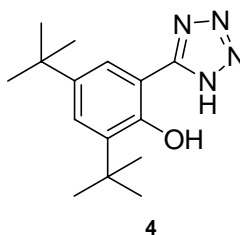
4.3.1.3. Síntese da Nitrila (3)



Para um balão de 100mL sob agitação magnética foi transferido a oxima 2 e 40mL de anidrido acético recém destilado. A temperatura foi levada a 140°C, e a mistura reacional foi agitada nesta temperatura por 3 horas. Após resfriamento, a solução foi concentrada em rotavapor, resultando em um óleo amarelo. Rend. 95%.

I.V.(KBr): 2.961 cm^{-1} (ν_{CH}), 2.231 cm^{-1} (ν_{CN}), 1.766 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1.535 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)

4.3.1.4. Síntese do Tetrazol (4)

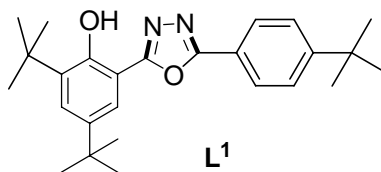


Em um balão de 125mL sob agitação magnética é adicionado a nitrila 3 (1,78g; 7,7mmol), azida de sódio (1,50g; 23,1mmol), cloreto de amônio (1,23g; 23,1mmol) e 40mL de DMF. A temperatura é elevada a 120°C, e a mistura é agitada por 12 horas. Após resfriamento, a mistura reacional é vertida em um banho de gelo-água, e o pH é levado a 5-6 com $\text{HCl}_{(\text{conc})}$. Após 20 minutos o sólido é filtrado e recristalizado em água/etanol. Rend. 87%, p.f. 223 - 225°C.

I.V.(KBr): 3.451 cm^{-1} (ν_{OH}), 3.210 cm^{-1} (ν_{NH}), 1.643 cm^{-1} ($\nu_{\text{N=N}}$), 1.535 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$).

RMN – ^1H , CDCl_3 : ppm: 1,32 (s, 9H, CH_3); 1,47 (s, 9H, CH_3); 7,52 (s, 1H, Ar); 7,56 (s, 1H, Ar).

4.3.1.5. Síntese do ligante L¹



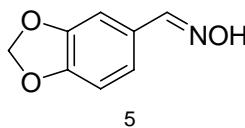
Em um balão de 100mL sob agitação magnética foi adicionado o tetrazol 4 (500mg; 1,82mmol), cloreto de 4-tercbutilbenzoila (357mg; 1,82mmol) e piridina seca. A mistura foi refluxada por 24 horas, havendo desprendimento de N_{2(g)} nos primeiros 30 min. de refluxo. Após resfriamento, a mistura reacional foi vertida em uma mistura de gelo-água, precipitando um sólido levemente marrom, que foi recristalizado em metanol/água. Rend. 68%, p.f. 140°C

I.V.(KBr): 3.408 cm⁻¹(ν OH), 2.964 cm⁻¹ (ν_{CH}), 1.616 cm⁻¹ e 1.594 cm⁻¹(ν C=N), 1.535 cm⁻¹ (ν C=C), 1.194 cm⁻¹ (ν C-O-C).

RMN – ¹H, CDCl₃ : ppm: 1,4 (s, 9H, CH₃); 1,5 (s, 18H, CH₃); 7,3 (s, 1H, Ar); 7,6 (d, 2H, Ar); 7,7 (s, 1H, Ar); 8,3 (d, 2H, Ar).

4.3.2. Síntese do Ligante L²

4.3.2.1 - Síntese da Oxima derivada do piperonal (5)

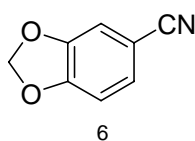


Em um balão de 100mL sob agitação magnética é adicionado heliotropina (10,0g; 0,066mol) e 20mL de metanol. Uma solução de cloridrato de hidroxilamina (4,63g; 0,066mol) em água suficiente para solubilizar e metanol é adicionada há solução do aldeído. Seguidamente,

quando inicia-se o refluxo, transfere-se uma solução de hidróxido de sódio (2,66g; 0,066mol) em água/metanol, e a mistura reacional é levada a refluxo por 3 horas. Após resfriamento o solvente foi evaporado em evaporador rotatório e um sólido foi obtido. Rend. 98%, p.f. 104 – 110°C.

I.V.(KBr): 1.629 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), 2.961 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 1.523 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)

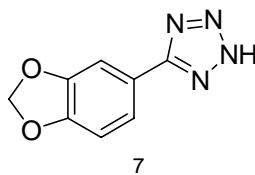
4.3.2.2. Síntese da Nitrila (6)



Para um balão de 100mL sob agitação magnética foi transferida a oxima 5 e 40mL de anidrido acético recém destilado. A temperatura foi levada a 140°C, e a mistura reacional foi agitada nesta temperatura por 3 horas. Após resfriamento, a solução foi concentrada em rotavapor, resultando em um óleo amarelo. Rend. 95%. p.f. 74 – 85°C.

I.V.(KBr): 2.961 cm^{-1} (ν_{CH}), 2.220 cm^{-1} (ν_{CN}), 1.495 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)

4.3.2.3. Síntese do Tetrazol (7)

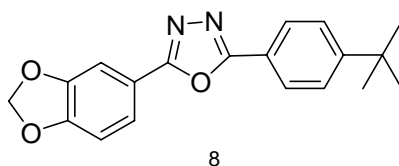


Em um balão de 125mL sob agitação magnética é adicionado a nitrila 6 (9,81g; 0,067mol), azida de sódio (8,71g; 0,134mol), cloreto de amônio (7,17g; 0,134mol) e 40mL de DMF. A temperatura é elevada a 120°C, e a mistura é agitada por 12 horas. Após resfriamento, a

mistura reacional é vertida em um banho de água-gelo, e o pH é levado a 5-6 com $\text{HCl}_{(\text{conc})}$. Após 20 minutos o sólido é filtrado e recristalizado em água/etanol. Rend. 92,5%, p.f. 256 - 257°C.

I.V.(KBr): 3.210 cm^{-1} (ν_{NH}), 1.615 cm^{-1} ($\nu_{\text{N=N}}$), 1.577 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$).

4.3.2.4. Síntese do oxadiazol derivado do piperonal 8

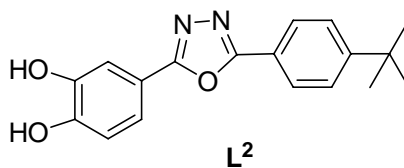


Em um balão de 100mL sob agitação magnética foi adicionado o tetrazol 7 (2,0g; 0,0105mol), cloreto de 4-tercbutilbenzoila (2,07g; 0,0105mol) e piridina seca. A mistura foi refluxada por 24 horas, havendo desprendimento de $\text{N}_{2(\text{g})}$ nos primeiros 30 min. de refluxo. Após resfriamento, a mistura reacional foi vertida em uma mistura de gelo-água, precipitando um sólido, que foi recristalizado em metanol/água. Rend. 95%, p.f. 156-163°C.

I.V.(KBr): 2.965 cm^{-1} (ν_{CH}), 1.684 cm^{-1} e 1.606 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), 1.567 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1.186 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$).

RMN – ^1H , CDCl_3 : ppm: 1,3 (s, 9H, CH_3); 6,06 (s, 2H, CH_2); 6,9 (d, 1H, Ar); 7,5 (d, 2H, Ar); 7,5 (s, 1H, Ar); 7,6 (d, 1H, Ar); 8,0 (d, 2H, Ar).

4.3.2.5. Síntese do ligante L^2



Para um balão de três bocas de 100 mL sob fluxo de N_2 e com agitação magnética foi adicionado o oxadiazol 8 (1,0g; 3,1mmol) e 15 mL de diclorometano recém destilado. A temperatura foi levada a $-70^\circ C$ em banho de etanol/nitrogênio líquido. Adicionou-se lentamente, por meio de um funil de adição, uma solução do tribrometo de boro (0,58mL; 6,21mmol) em 10 mL de diclorometano seco. Após adição, retirou-se o banho e a mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Usando um banho de gelo-água, a temperatura foi levada a $0^\circ C$, e finalmente adicionou-se 40mL de água. Separou-se as fases, e a fase orgânica foi lavada com solução 0,1 molar de HCl (3 x 10 mL) e H_2O (3 x 10mL). Secou-se a fase orgânica com Na_2SO_4 anidro e concentrou-se em rotavapor. O sólido foi recristalizado em uma mistura de etanol/água. p.f. $132 - 134^\circ C$.

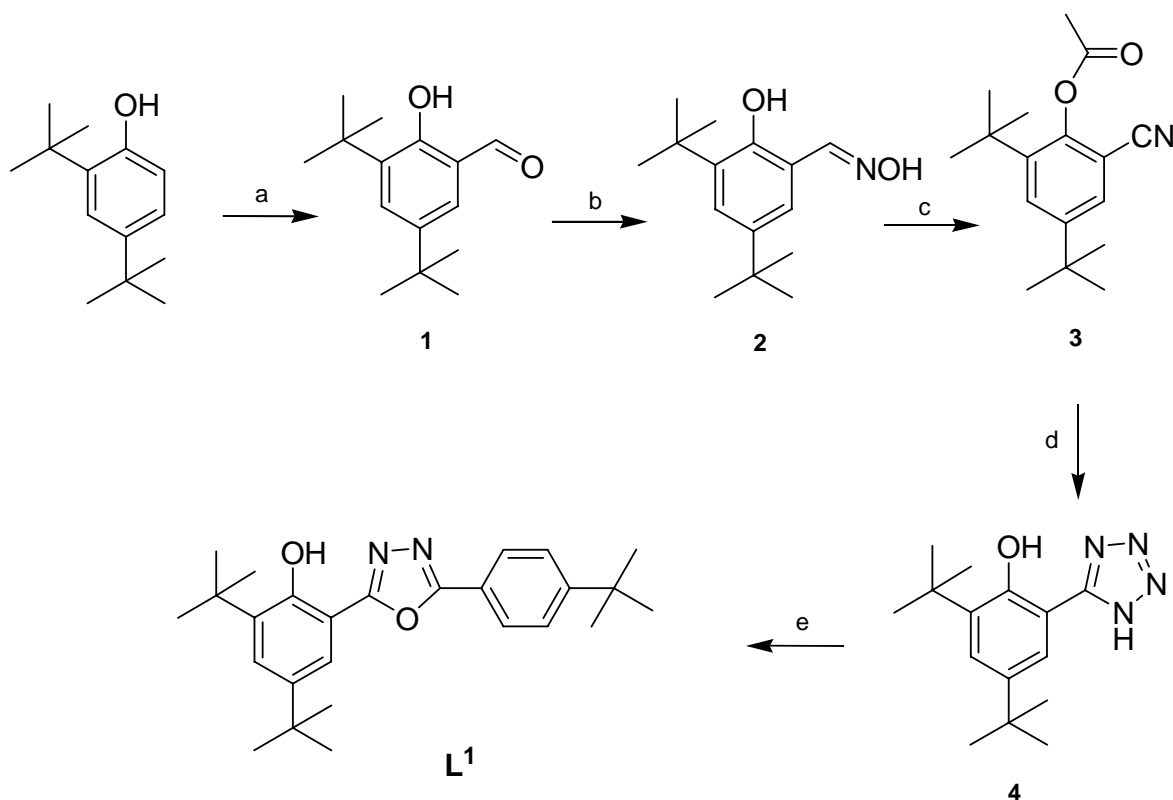
RMN – 1H , $CDCl_3$: ppm: 1,1 (s, 9H, CH_3); 6,9 (largo, 1H, OH); 6,9 (d, 1H, Ar); 7,37 (d, 2H, Ar); 7,39 (s, 1H, Ar); 7,66 (d, 1H, Ar); 7,83 (d, 2H, Ar).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DOS LIGANTES

5.1.1. Síntese do ligante L¹

O ligante L¹ foi preparado de acordo com o esquema 2. O reagente de partida 2,4-diterc-butilfenol foi convertido inicialmente em seu aldeído, 3,5-diterc-butil-2-hidroxibenzaldeído, utilizando a metodologia de Duff¹⁹, com pequenas modificações. A reação utiliza o hexametenotetramina como agente formilante, e o rendimento é bastante satisfatório.



a) HMT, HOAc glacial, H₂SO₄. b) NH₂OH.HCl, H₂O, metanol, NaOH, refluxo, 3h. c) (CH₃O)₂O, refluxo, 4h. d) DMF, NaN₃, NH₄Cl, refluxo, 12h. e) cloreto de ácido 4-terc-butilbenzilcloreto, piridina, refluxo, 24 h.

Esquema 2. Rota sintética do ligante L¹.

A etapa subsequente é a formação da oxima correspondente, que por desidratação em anidrido acético recém destilado fornece a nitrila adequada.

Nesta etapa de desidratação da oxima, há a acetilação do fenol, por consequência do anidrido acético presente no meio reacional. Porém, o grupo acetil é hidrolizado na etapa subsequente, onde realizou-se a cicloadição 1,3-dipolar do ânion azida à nitrila, que constitui-se no método mais usado proposto por Finnegan⁸ para a preparação de tetrazóis 5-substituídos.

O composto desejado foi obtido através da reação do tetrazol 5, anteriormente obtido, com o cloreto de 4-tercbutilbenzoíla, sob refluxo em piridina, (Reação de Huisgen)¹². Essa reação envolve duas etapas, onde inicialmente o anel tetrazólico é acilado, e posteriormente ocorre um rearranjo com eliminação de nitrogênio $N_2(g)$, fornecendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol com bons rendimentos. O espectro de RMN – 1H permite caracterizar com clareza o composto obtido, conforme Figura 10.

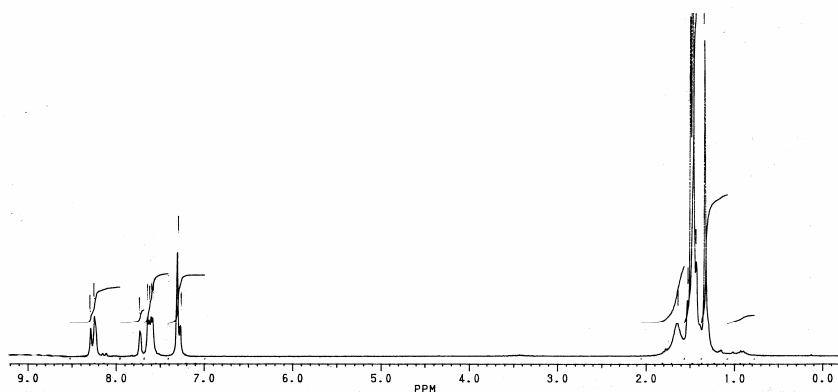
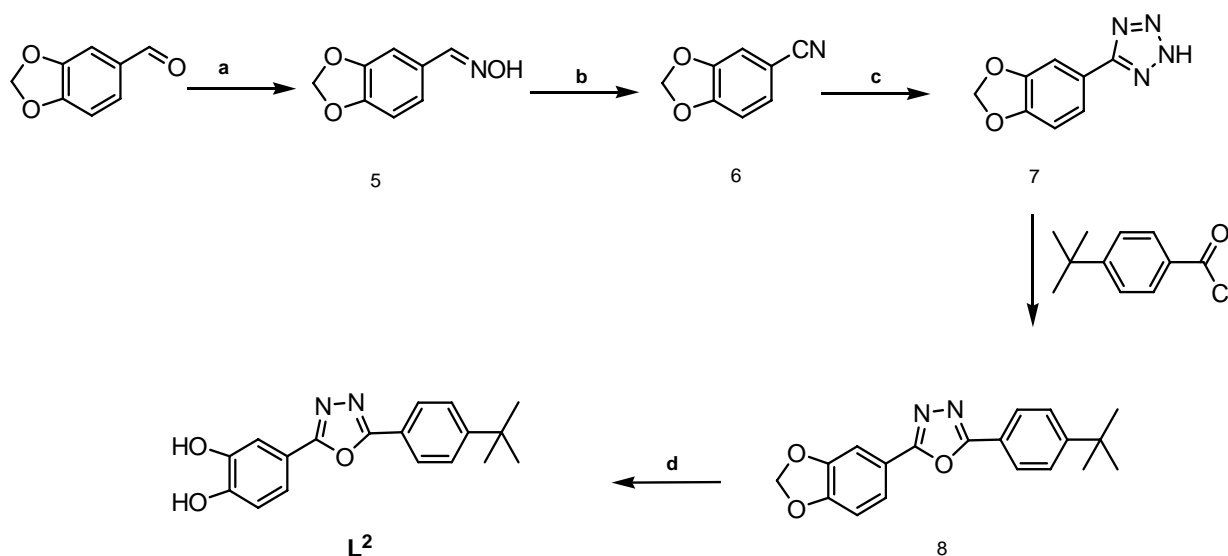


Figura 10. Espectro de RMN 1H do ligante L^1 em $CDCl_3$ (200MHz)

No espectro, pode-se observar os seis hidrogênios aromáticos na região entre 7,0 e 8,5 ppm e os hidrogênios das metilas dos sistemas tercbutil entre 1,0 e 1,5 ppm.

5.1.2. Síntese do ligante L^2

O ligante L^2 foi preparado de acordo com o seguinte esquema 3. O reagente de partida heliotropina foi convertido em sua oxima por ação do cloridrato de hidroxilamina. A oxima foi desidratada em anidrido acético fornecendo a sua respectiva nitrila. A nitrila é facilmente diferenciada de sua oxima observando seu espectro de infravermelho, onde à o surgimento de uma banda em aproximadamente 2220 cm^{-1} . Posteriormente o heterociclo tetrazol foi preparado através da cicloadição 1,3-dipolar do ânion azida à nitrila.



a) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, H_2O , metanol, NaOH , refluxo. b) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{O}$, refluxo. c) NaN_3 , DMF , NH_4Cl , refluxo. d) BBr_3 , CH_2Cl_2 , -75°C

Esquema 3. Rota sintética do ligante L^2 .

A etapa seguinte foi à reação do cloreto de 4-tercbutilbenzoila e do tetrazol (Reação de Huisgen), para a preparação do oxadiazol correspondente. Nesta etapa, observou-se grande desprendimento de $\text{N}_2(\text{g})$, mostrando a decomposição do tetrazol, e a formação do 1,3,4-oxadiazol.

O espectro de RMN – ^1H do oxadiazol 8 permite caracterizar com clareza o composto obtido, conforme Figura 11.

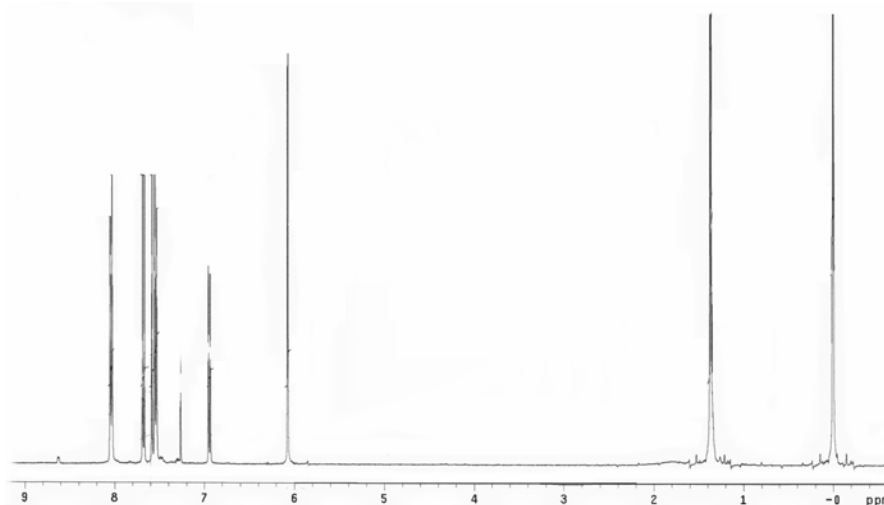


Figura 11. Espectro de RMN ^1H do ligante oxadiazol 8 em CDCl_3 (400MHz).

No espectro de RMN – ^1H pode-se observar o sinal em 1,37 ppm relativo ao grupo tercbutil, em 6,06 ppm o metilenodioxí, e na região compreendida entre 6,9 e 8,2 ppm os sinais correspondentes aos hidrogênios aromáticos.

A desproteção do grupo metilenodioxí é a etapa mais delicada da síntese. Várias metodologias são usadas na desproteção de derivados do piperonal, usando cloreto de alumínio em diclorometano²⁰, porém a presença do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e do grupo tercbutil pode sugerir outras reações paralelas, decompondo o composto de partida.

Quando o oxadiazol 8 foi submetido a ação do AlCl_3 , a temperatura ambiente, o produto isolado manteve o sinal em 6,06 ppm, evidenciando que a desproteção do catecol não ocorreu. Outros sinais no espectro ainda sugerem a degradação dos grupos tercbutil.

Posteriormente, nova metodologia foi testada²¹, desta vez usando tribrometo de boro. A adição do BBr_3 se dá a temperatura em torno de -75°C , visto ser uma reação bastante exotérmica.

Esta reação mostrou-se conveniente, embora uma mistura de compostos tenha sido obtida. Cromatografia em camada delgada mostrou que o composto de partida não é consumido totalmente durante a reação.

O espectro de RMN – ^1H permite caracterizar o composto obtido, conforme Figura 12.

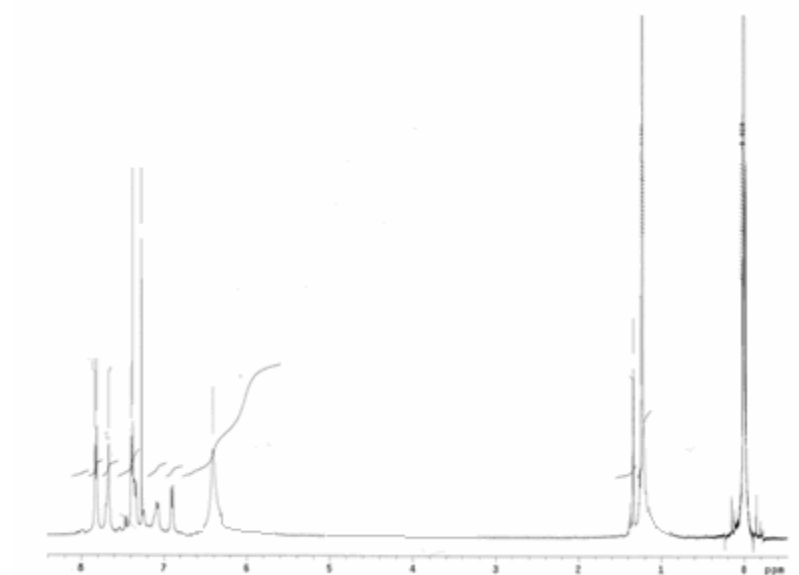


Figura 12: Espectro de RMN ^1H do ligante L^2 em CDCl_3 . (400MHz).

O desaparecimento do sinal em 6,06 ppm no espectro sugere a desproteção do piperonal, e um novo sinal largo em 6,40 ppm, refere-se aos grupos fenólicos.

6. CONCLUSÕES

Dois novos ligantes derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol foram sintetizados e caracterizados, com bons rendimentos.

Esses novos materiais são bastante versáteis, podendo ser usados em química de coordenação para obtenção de complexos inéditos com grande aplicabilidade no campo tecnológico.

Medidas de emissão e rendimento quântico ainda estão em andamento, e estudos preliminares de coordenação mostraram bons resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 14, p. 229 – 232, 1965.
2. HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices. **Materials Science and Engineering**. v. 39, p. 143 – 222, 2002.
3. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Plenum Press, 1983.
4. MILLER, J. N. **Standards in Fluorescence Spectrometry**. London: Chapman and Hall Ltd., 1981.
5. AKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Plenum Press, 1983.
6. BUTLER R. N., MCEVOY T. M., SCOTT F. C., TOBIN J. C. **Can. J. Chem**, v. 55, p.1564, 1977.
7. SADLEJ-SOSNOWSKA N. **J. Org. Chem**, v. 66, p. 8737 – 8743, 2001.
8. FINNEGAN W. G., HENRY R. A., and LOFQUIST R. **J. Am. Chem. Soc**, v. 80, p. 3908 – 3911, 1958.
9. MADLUNG A. **Journal of Chemical Education**, v. 84, p. 347 – 348, 1996.
10. DEMKO Z. P. and SHARPLESS B. K. **J. Org. Chem**, v. 66, p. 7945 – 7950, 2001.
11. KATRITZKY A.R.; WEEDS S. M. **The Literature of Heterocyclic Chemistry**, v. 14, p. 183 – 224, 1965.
12. HILL, J. **1,3,4-oxadiazoles. Comprehensive Heterocyclic Chemistry**. Oxford: Pergamon Press, v. 6, p. 427 – 446, 1984.
13. FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; Dos SANTOS, D. A.; BRÉDAS, J. L.; LOGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in Conjugated Polymers. **Nature**, v. 397, p. 121 – 128, 1999.
14. WANG, C.; Jung, G.; HUA, Y.; PEARSON, C.; BRYCE, M. R.; PETTY, M. C.; BATSANOV, A. S.; GOETA, A. E.; HOWARD, J. A. K. An Efficient Pyridine- and Oxadiazole-Containing Hole-Bloking Material for Organic Light-Emitting Diodes: Synthesis, Crystal Structure, and Device Performance. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 1167 – 1173, 2001.
15. BETTENHAUSEN, J.; STROHRIEGL, P. Efficient Synthesis of Starburst Oxadiazole Compounds. **Adv. Mater.**, v. 8, p. 507 – 510, 1996.

16. DEHAEN, W.; VERHEYDE, B. Synthesis of Dendrimers Containing 1,3,4-Oxadiazoles. **J. Org. Chem.**, v. 66, p. 4062 – 4064, 2001.
17. GRECZMIEL, M.; STROHRIEGL; MEIER, M.; BRUTTING, W. Polymethacrylates with Pendant Oxadizole Units Synthesis and Application in Organic LEDs. **Macromolecules**, v. 30, p. 6042 – 6046, 1997.
18. RADEK, P.; ANZENBACHER, JR., P. Emission Color Tuning in AlQ₃ Complexes with Extended Conjugated Chromophores. **Org. Lett.** v. 5, No 16, 2769 – 2772, 2003.
19. LARROW J.; JACOBSEN E.; A Practical Method for the Large- Scale preparation of [N-N-Bis (3,5-di-terc-butylsalicylidene) – 1,2- ciclohexanediaminato (2-)] manganese III Chloride, a Highly Enantioselective epoxidation catalyst. **J. Org. Chem.**, v. 59, p. 1939-1942, 1994.
20. AMORIM M. B.; SILVA A. J. M.; COSTA P. R. R.; The Reaction of Safrole Derivatives with Aluminum Chloride: Improved Prodedures for the Preparation of Catechols or their mono-O-Methylated Derivated and aMechanistic Interpretation. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 12, No. 3, p 346-353, **2001**.
21. MCOMIE J. F. W.; WEST D. E.; **Organic Syntheses**, Coll. Vol. 5, p.412, 1973.